

Molded body based on silicon dioxide and/or silicon dioxide-aluminum oxide mixed oxide used as catalyst or catalyst carrier in the manufacture of vinyl acetate monomers has a hollow cylinder configuration with facette corners

Patent number: DE19947959
Publication date: 2000-08-10
Inventor: BURMEISTER ROLAND (DE); KRAUSE HELMFRIED (DE); LANSINK ROTGERINK HERMANUS G J (DE); TACKE THOMAS (US)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
- **International:** C04B35/14; C04B35/18
- **European:** C04B35/14, B01J35/02P
Application number: DE19991047959 19991006
Priority number(s): DE19991047959 19991006; DE19991003535 19990129

Abstract of DE19947959

Molded body is based on silicon dioxide and/or silicon dioxide-aluminum oxide mixed oxide. The carrier geometry is characterized by a hollow cylinder configuration with facette corners. An Independent claim is also included for a process for the production of the molded body comprising homogenizing pyrogenically manufactured silicon dioxide and/or silicon dioxide-aluminum oxide mixed oxide with methylhydroxyethylcellulose, wax, magnesium stearate, polyethylene glycol and/or urea with addition of water, drying at 80-150 deg C, optionally crushing to a powder, pressing to hollow cylinders with facette corners and tempering at 400-1200 deg C for 0.5-8 hours.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 47 959 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/14
C 04 B 35/18

②1 Aktenzeichen: 199 47 959.3
②2 Anmeldetag: 6. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 10. 8. 2000

DE 199 47 959 A 1

⑥6 Innere Priorität:
199 03 535. 0 29. 01. 1999

⑦1 Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Krause, Helmfried, 63517 Rodenbach, DE; Lansink
Rotgerink, Hermanus G. J., Dr., 63864 Glattbach,
DE; Tacke, Thomas, Dr., Paducah, Ky., US;
Burmeister, Roland, Dr., 63826 Geiselbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid

⑤7 Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid mit Hohlzylinderkonfiguration und Facettenkanten werden durch Verpressen der entsprechenden Mischung hergestellt. Sie können als Katalysator oder Katalysatorträger eingesetzt werden.

DE 199 47 959 A 1

Die Erfindung betrifft Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysator bei der Acetoxylierung von Olefinen.

Siliciumdioxide und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, insbesondere pyrogen hergestellte Siliciumdioxide und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, zeichnen sich durch extreme Feinteiligkeit und entsprechend hohe spezifische Oberfläche, sehr hohe Reinheit, sphärische Teilchenform und das Fehlen von Poren aus. Aufgrund dieser Eigenschaften finden die pyrogen hergestellten Siliciumdioxide zunehmend Interesse als Träger für Katalysatoren (D. Koth, H. Ferch, Chem. Ing. Techn. 52, 628 (1980)).

Aus DE-B 21 00 778 ist bekannt, Granulate auf Basis pyrogen hergestellter Siliciumdioxide bei der Herstellung von Vinylacetatmonomer als Katalysatorträger einzusetzen.

Aus DE-A 38 03 900 ist bekannt, zylindrische Teilchen mit gewölbten Stirnflächen auf Basis pyrogen hergestellter Siliciumdioxide bei der Herstellung von Vinylacetatmonomer als Katalysatorträger einzusetzen.

Aus DE-A 39 12 504 ist ein Verfahren zur Herstellung von Preßlingen bekannt, bei dem man Aluminiumstearat, Magnesiumstearat und/oder Graphit als Gleitmittel und Harnstoff sowie Methylcellulose als Porenbildner verwendet.

Die bekannten mit Magnesiumstearat hergestellten Preßlinge werden als Aerosil-Tabletten Nr. 350 oder als Träger 350, Firma Degussa, in den Handel gebracht. Sie weisen einen Gehalt von ca. 0,4 Gew.-% Mg auf.

Aus EP 0 004 079 sind Katalysatorträger für Katalysatoren zur Synthese von Vinylacetat-Monomer bekannt, die aus Strangabschnitten mit sternförmigem Querschnitt oder gerippten Strängen bestehen.

Aus EP-B 0 327 815 ist bekannt, zylindrische Teilchen auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid bei der Herstellung von Vinylacetatmonomer als Katalysatorträger einzusetzen.

Aus EP-B 464 633 sind Katalysatoren zur Synthese von Vinylacetatmonomer, die mindestens einen Durchtrittskanal mit einem Innendurchmesser von mindestens 1 mm haben, bekannt.

Aus EP-B 0 519 435 ist es bekannt, SiO_2 mittels Bindemittel zu Träger zu verpressen, die erhaltenen Träger zu glühen und die geglähten Trägereilchen mittels Säure zu waschen, bis keine weiteren Kationen des Bindemittels mehr abgegeben werden. Desweiteren werden Trägerkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung, sowie seine Verwendung zur Herstellung von Vinylacetat beschrieben.

Die EP-A 0 807 615 beschreibt Preßlinge auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid. Die Preßlinge können als Katalysator oder Katalysatorträger bei der Vinylacetatmonomerherstellung und der Ethylenhydratisierung eingesetzt werden. Die Preßlinge können verschiedene, zum Beispiel zylindrische, kugelförmige oder ringförmige Formen mit einem Außendurchmesser von 0,8 bis 20 mm aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Trägergeometrie durch eine Hohlzylinder-Konfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung können die Formkörper Ringlochformkörper mit Facettenkanten sein.

Sie können einen Aussendurchmesser von 4 bis zu 25 mm und ein Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 0,2 bis 5 aufweisen. Der Lochdurchmesser kann mindestens 1 mm betragen.

Weiterhin können die Ringlochkörper mit Facettenkanten ein Gesamtporenvolumen von 0,3 bis 1,8 ml/g sowie eine BET-Oberfläche von 5 bis 400 m^2/g aufweisen.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung sind Ringlochformkörper mit Facettenkanten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid. Die Ringlochformkörper können einen Aussendurchmesser von 4 bis 25 mm und einen Lochdurchmesser von mindestens 1 mm besitzen.

Vorzugsweise kann der SiO_2 -Anteil der erfindungsgemäßen Formkörper mehr als 99,0 Gew.-% betragen. Der Anteil an sonstigen Bestandteilen kann weniger als 0,2 Gew.-% betragen. Die Schüttdichte kann 100 bis 700 g/l betragen.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung sind Ringlochformkörper mit Facettenkanten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid. Die Ringlochformkörper können einen Aussendurchmesser von 4-25 und einen Lochdurchmesser von mindestens 1 mm besitzen.

Vorzugsweise kann der SiO_2 -Anteil der erfindungsgemäßen Formkörper mehr als 98 Gew.-% betragen. Der Anteil an Al_2O_3 kann weniger als 1,5 Gew.-% betragen. Die Schüttdichte kann 100-700 g/l betragen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Ringlochformkörper mit Facettenkanten auf Basis einer Mischung eines pyrogen hergestellten Siliciumdioxides und eines pyrogen hergestellten Aluminiumoxid-Mischoxides sein. Die Ringlochformkörper können einen Aussendurchmesser von 4 bis 25 und einen Lochdurchmesser von mindestens 1 mm besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid mit einer Trägergeometrie, die durch eine Hohlzylinder-Konfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid mit Methylhydroxyethylcellulose und/oder Wachs und/oder Magnesiumstearat und/oder Polyethylenglycol und/oder Harnstoff unter Zusatz von Wasser homogenisiert, bei einer Temperatur von 80-150°C trocknet, gegebenenfalls zu einem Pulver zerkleinert, zu Hohlzylinder mit Facettenkanten verpreßt und während eines Zeitraums von 0,5-8 Stunden bei einer Temperatur von 400-1200°C tempert.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Siliciumdioxid ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid beziehungsweise ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid sein. Erfindungsgemäß einsetzbares Siliciumdioxid, so auch pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid beziehungsweise ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, wird beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seiten 451 bis 476 (1982).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind alle Mischer oder Mühlen, die eine gute Homogenisierung ermöglichen, wie zum Beispiel Schaufel-, Wirbelschicht-, Kreisel- oder Luftstrommischer, geeignet. Besonders geeignet sind Mischer, mit denen eine zusätzliche Verdichtung des Mischgutes möglich ist, wie zum Beispiel Pflugschammischer,

Kollergänge oder Kugelmöhlen. Nach dem Homogenisieren kann eine weitgehende Trocknung bei 80–150°C erfolgen, so daß man nach gegebenenfalls durchgeführtem Zerkleinern ein rieselfähiges Pulver erhält. Die Herstellung der Ringlochformkörper mit Facettenkanten kann auf Stempelpressen, Exzenterpressen, isostatischen Pressen oder Rundlaufpressen erfolgen.

Vor dem Verpressen kann in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung die Mischung die folgende Zusammensetzung aufweisen:

50–90 Gew.-% Siliciumdioxid, vorzugsweise 65–85 Gew.-% oder
 50–90 Gew.-% Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, vorzugsweise 65–85 Gew.-% und
 0,1–20 Gew.-% Methylcellulose, vorzugsweise 5–15 Gew.-% und/oder
 0,1–15% Mikrowachs, vorzugsweise 5–10 Gew.-% und/oder
 0,1–15 Gew.-% Magnesiumstearat, vorzugsweise 5–10 Gew.-% und/oder
 0,1–15 Gew.-% Polyethylenglycol, vorzugsweise 5–10 Gew.-% und/oder
 0,1–10 Gew.-% Harnstoff, vorzugsweise 3–8 Gew.-%

Die Formkörper können bei 400–1200°C 30 Minuten bis 10 Stunden getempert werden. Durch Variation der Einsatzstoffmengen und des Preßdruckes können die Bruchfestigkeit, die spezifische Gesamtoberfläche und das Porenvolumen in einem gewissen Rahmen eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können entweder direkt als Katalysator oder als Katalysatorträger eingesetzt werden.

Für die Verwendung als Katalysatorträger können die Formkörper nach ihrer Herstellung mit einer katalytisch wirkenden Substanz in Kontakt gebracht und gegebenenfalls durch eine geeignete Nachbehandlung aktiviert werden.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formkörper aus pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid als Träger für den Katalysator bei der Herstellung von Vinylacetatmonomer aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeigen oder ermöglichen:

- niedrige Druckverluste
- niedrige Schüttdichten
- relativ große äußere Oberflächen pro Einheitsvolumen eines Reaktionsgefäßes
- einen verbesserten Stoff- und Wärmetransport
- eine, insbesondere im Vergleich zu bekannten wabenförmigen Katalysatoren, vergleichsweise einfache Befüllung und Entleerung von technischen Rohrbündel-Reaktoren.

Der niedrige Druckverlust der erfindungsgemäßen Formkörper resultiert unter anderem aus ihren geometrischen Abmessungen, wodurch eine extrem große freie Fläche im Querschnitt der Formkörper und/oder ein sehr hoher Lückengrad in der Katalysatorschüttung vorliegt.

Auf Basis der erfindungsgemäßen Formkörper lassen sich Katalysatoren herstellen, mit denen höhere Raum-Zeit-Ausbeuten und Selektivitäten zu erzielen sind.

Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert:

In den Zeichnungen zeigen

Fig. 1 Ringlochformkörper mit aussenliegenden Facettenkanten

Fig. 2 Ringlochformkörper mit innen- und außenliegenden Facettenkanten

Fig. 3 Ringlochformkörper mit innenliegenden Facettenkanten

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Trägerkatalysator für die Herstellung von Vinylacetatmonomer (VAM), welcher auf einem Träger (Formkörper) als katalytisch aktive Komponenten Palladium und/oder dessen Verbindungen und Alkaliverbindungen, sowie zusätzlich Gold und/oder dessen Verbindungen (System Pd/Alkali/Au) oder Cadmium und/oder dessen Verbindungen (System Pd/Alkali/Cd) oder Barium und/oder dessen Verbindungen (System Pd/Alkali/Ba) oder Palladium, Alkaliverbindungen und Mischungen aus Gold und/oder Cadmium und/oder Barium enthält, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß der Träger ein Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid ist, wobei die Trägergeometrie durch eine Hohlzylinderkonfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist.

Als Alkaliverbindungen können bevorzugt Kaliumverbindungen, wie z. B. Kaliumacetat, eingesetzt werden.

Die katalytisch aktiven Komponenten können in folgenden Systemen vorhanden sein:

Pd/Au/Alkali-Verbindungen

Pd/Cd/Alkali-Verbindungen

Pd/Ba/Alkali-Verbindungen

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können für die Herstellung von Vinylacetatmonomer verwendet werden. Dazu werden Ethen, Essigsäure und molekularer Sauerstoff beziehungsweise Luft in der Gasphase, gegebenenfalls unter Zusatz von Inertgasen, bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators zur Reaktion gebracht.

Ein derartiges Herstellungsverfahren ist aus den Dokumenten DE 16 68 098, US 4,048,096, EP-A 0 519 435, EP-A 0 634 208, EP-A 0 723 810, EP-A 0 634 209, EP-A 0 632 214, EP-A 0 654 301 und EP-A 0 0807 615 bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Trägerkatalysators für die Produktion von Vinylacetatmonomer durch Tränken, Aufsprühen, Aufkämpfen, Tauchen oder Ausfällen der Pd-, Au-, Cd-, Ba-Metallverbindungen, gegebenenfalls Reduzieren der auf dem Träger aufgetragenen reduzierbaren Metallverbindungen, gegebenenfalls Waschen zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile, Imprägnieren mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, in geeigneter Reihenfolge, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Träger ein Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid ist, wobei die Trägergeometrie

metrie durch eine Hohlzylinderkonfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Trägerkatalysators für die Produktion von Vinylacetatmonomer durch Imprägnieren des Trägers mit einer basischen Lösung und einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung, wobei die Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgt, gegebenenfalls Waschen des Trägers zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile und reduzieren der auf dem Träger ausgefällten unlöslichen Verbindungen vor oder nach dem Waschen, Trocknen der so erhaltenen Katalysatorvorstufe, und Imprägnieren mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Träger ein Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid ist, wobei die Trägergeometrie durch eine Hohlzylinderkonfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können zur Herstellung ungesättigter Ester aus Olefinen, Säuren und Sauerstoff in der Gasphase eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren des Katalysatorsystems Pd/Alkali/Au können durch Imprägnieren der Träger mit einer basischen Lösung und einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung erhalten werden, wobei die Imprägnierschritte gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgen können. Anschließend wird der Träger zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile gewaschen. Vor oder nach dem Waschen können die auf dem Träger ausgefällten unlöslichen Edelmetallverbindungen reduziert werden. Die so erhaltene Katalysatorvorstufe kann getrocknet und zur Aktivierung des Katalysators mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, imprägniert werden. Im allgemeinen können die Edelmetalle bei Pd/Au-Katalysatoren in Form einer Schale auf dem Träger vorliegen.

Bei Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren können die Metallsalze durch Tränken, Aufsprühen, Aufdampfen, Tauchen oder Ausfällen aufgebracht werden (EP 0 519 436). Dieselben Methoden sind bei Pd/Alkali/Cd-Katalysatoren bekannt (US-PS 4,902,823, US-PS 3,393,199, US-PS 4,668,819).

Je nach Katalysatorsystem kann eine Reduktion des Trägerkatalysators vorgenommen werden.

Die Reduktion des Katalysators kann in der wäßrigen Phase oder in der Gasphase vorgenommen werden. Zur Reduktion in der wäßrigen Phase eignen sich zum Beispiel Formaldehyd oder Hydrazin. Die Reduktion in der Gasphase kann mit Wasserstoff beziehungsweise Formiergas (95 Vol.-% N_2 + 5 Vol.-% H_2), Ethen oder stickstoffverdünntem Ethen vorgenommen werden. Die Reduktion mit Wasserstoff kann bei Temperaturen zwischen 40 und 260°C, bevorzugt zwischen 70 und 200°C erfolgen. Die Reduktion mit Formiergas (95 Vol.-% N_2 + 5 Vol.-% H_2) kann bei Temperaturen zwischen 300 und 550°C, bevorzugt zwischen 350 und 500°C, erfolgen. Der Katalysator kann auch erst nach der Aktivierung mit Alkaliacetat direkt im Produktionsreaktor mit Ethen reduziert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorträger behalten unter den Reaktionsbedingungen des katalytischen Prozesses, insbesondere unter dem Einfluß von Essigsäure, vorteilhafterweise ihre mechanische Festigkeit.

Im folgenden wird die Herstellung von Trägerkatalysatoren des Systems Pd/Alkali/Au auf erfindungsgemäßen Formkörpern näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formkörper werden mit einer Palladium und Gold enthaltenden Lösung imprägniert. Gleichzeitig mit der edelmetallhaltigen Lösung oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander werden die erfindungsgemäßen Formkörper mit einer basischen Lösung imprägniert, welche ein oder mehrere basische Verbindungen enthalten kann. Die basische Verbindung oder Verbindungen dienen zur Überführung des Palladiums und Golds in ihre Hydroxide.

Die Verbindungen in der basischen Lösung können aus Alkalihydroxiden, Alkalibicarbonaten, Alkalicarbonaten, Alkalisilikaten oder Mischungen dieser Stoffe bestehen. Bevorzugt werden Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid verwendet.

Zur Herstellung der edelmetallhaltigen Lösung können als Palladiumsalze, beispielsweise Palladiumchlorid, Natriumbeziehungsweise Kaliumpalladiumchlorid oder Palladiumnitrat verwendet werden. Als Goldsalze können Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogold(III)-säure eingesetzt werden. Vorzugsweise können Kaliumpalladiumchlorid, Natriumpalladiumchlorid und/oder Tetrachlorogoldsäure eingesetzt werden.

Das Imprägnieren der erfindungsgemäßen Formkörper mit der basischen Lösung beeinflusst die Abscheidung der Edelmetalle in dem Trägermaterial. Die basische Lösung kann entweder gleichzeitig mit der Edelmetalllösung oder in beliebiger Reihenfolge mit dieser Lösung angewandt werden. Die erfindungsgemäßen Formkörper werden entweder gleichzeitig mit der basischen Lösung und mit der Edelmetalllösung oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge in Kontakt gebracht. Bei aufeinanderfolgender Imprägnierung der erfindungsgemäßen Formkörper mit den beiden Lösungen kann nach dem ersten Imprägnierschritt eine Zwischentrocknung vorgenommen werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formkörper zuerst mit der basischen Verbindung imprägniert. Die anschließende Imprägnierung mit der Palladium und Gold enthaltenden Lösung führt zur Ausfällung von Palladium und Gold in Form einer oberflächlichen Schale auf dem Formkörper. Die umgekehrte Reihenfolge der Imprägnierungen führt im allgemeinen zu einer mehr oder weniger homogenen Verteilung der Edelmetalle über den Querschnitt des eingesetzten Formkörpers. Bei geeigneter Verfahrensführung können jedoch auch bei umgekehrter Imprägnier-Reihenfolge Katalysatoren mit definierter Schale erhalten werden (siehe z. B. US 4,048,096). Katalysatoren mit homogener oder nahezu homogener Edelmetall-Verteilung weisen im allgemeinen eine geringere Aktivität und Selektivität auf.

Katalysatoren mit Schalendicken von unter 1 mm sind besonders geeignet. Die Schalendicke wird durch die Menge der auf den Formkörper aufgetragenen basischen Verbindung relativ zur gewünschten Menge der Edelmetalle beeinflusst. Je höher dieses Verhältnis ist, desto geringer wird die Dicke der sich ausbildenden Schale. Das für eine gewünschte Schalendicke erforderliche Mengenverhältnis von basischer Verbindung zu den Edelmetallverbindungen hängt von der Beschaffenheit des Formkörpers sowie von der gewählten basischen Verbindung und den Edelmetallverbindungen ab. Das erforderliche Mengenverhältnis wird zweckmäßigerweise durch wenige Vorversuche ermittelt. Die sich ergebende Schalendicke kann dabei in einfacher Weise durch Aufschneiden der Katalysatorteilchen ermittelt werden.

Die minimal notwendige Menge der basischen Verbindung ergibt sich aus der stöchiometrisch berechneten Menge an

Hydroxidionen, die zur Überführung des Palladiums und Golds in die Hydroxide benötigt werden. Als Richtwert gilt, daß die basische Verbindung für eine Schalendicke von 0,5 mm in einem 1 bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß angewendet werden sollte.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können nach dem Verfahren der Porenvolumenimprägnierung mit den basischen Verbindungen und den Edelmetallsalzen belegt werden. Wird mit Zwischentrocknung gearbeitet, wählt man die Volumina der beiden Lösungen so, daß sie jeweils etwa 90 bis 100% der Aufnahmekapazität der eingesetzten Formkörper entsprechen. Wird auf die Zwischentrocknung verzichtet, so muß die Summe der Einzelvolumina der beiden Imprägnierlösungen der obigen Bedingung entsprechen, wobei die Einzelvolumina im Verhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 zueinander stehen können. Bevorzugt wird ein Volumenverhältnis von 3 : 7 bis 7 : 3, insbesondere von 1 : 1, angewendet. Als Lösungsmittel kann in beiden Fällen bevorzugt Wasser verwendet werden. Es können aber auch geeignete organische oder wäßrig-organische Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Edelmetallsalzlösung mit der basischen Lösung zu unlöslichen Edelmetallverbindungen erfolgt langsam und ist je nach Präparationsmethode im allgemeinen erst nach 1 bis 24 Stunden abgeschlossen. Danach werden die wasserunlöslichen Edelmetallverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. Es kann eine Naßreduktion zum Beispiel mit wäßrigem Hydrazinhydrat oder eine Gasphasenreduktion mit Wasserstoff, Ethen, Formiervgas oder auch Methanoldämpfen vorgenommen werden. Die Reduktion kann bei Normaltemperatur oder erhöhter Temperatur und bei Normaldruck oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls auch unter Zugabe von Inertgasen, erfolgen.

Vor und/oder nach der Reduktion der Edelmetallverbindungen wird das auf dem Formkörper gegebenenfalls vorhandene Chlorid durch eine gründliche Waschung entfernt. Nach der Waschung sollte der Formkörper weniger als 500, bevorzugt weniger als 200 ppm, Chlorid enthalten.

Der nach der Reduktion als Katalysatorvorstufe erhaltene Formkörper wird getrocknet und abschließend mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, imprägniert. Vorzugsweise wird mit Kaliumacetat imprägniert. Hierbei wird wieder bevorzugt die Porenvolumenimprägnierung angewendet. Das heißt: Die benötigte Menge an Kaliumacetat wird in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, dessen Volumen etwa der Aufnahmekapazität der vorgelegten Formkörper für das gewählte Lösungsmittel entspricht, gelöst. Dieses Volumen ist etwa gleich dem Gesamtporenvolumen der Formkörper.

Der fertig belegte Formkörper wird anschließend bis auf eine Restfeuchte von weniger als 2% getrocknet. Die Trocknung kann an Luft, gegebenenfalls auch unter Stickstoff als Inertgas, erfolgen.

Die Herstellung von Trägerkatalysatoren der Systeme Pd/Alkali/Cd beziehungsweise Pd/Alkali/Ba auf erfindungsgemäßen Formkörpern kann gemäß den oben zitierten Patentschriften auf bekannte Weise erfolgen.

Für die Synthese von Vinylacetatmonomer ist es zweckmäßig, den Formkörper mit 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% Palladium, 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.-% Gold und 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 9 Gew.-% Kaliumacetat, jeweils bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Formkörpers, zu belegen. Diese Angaben gelten für das System Pd/Alkali/Au. Im Fall von Formkörpern mit einer Schüttdichte von 500 g/l entsprechen diese Konzentrationsangaben volumenbezogenen Konzentrationen von 1,0 bis 20 g/l Palladium, 0,5 bis 10 g/l Gold und 5 bis 50 g/l Kaliumacetat. Zur Anfertigung der Imprägnierlösungen werden die entsprechenden Mengen der Palladium- und Goldverbindungen in einem Volumen Wasser, welches etwa 20 bis 100% der Wasseraufnahmekapazität des vorgelegten Formkörpers entspricht, gelöst. Ebenso wird bei der Anfertigung der basischen Lösung verfahren.

Der Cadmium-Gehalt der Pd/Alkali/Cd-Katalysatoren (fertig belegte Formkörper) kann im allgemeinen 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 2,0 Gew.-%, betragen.

Der Barium-Gehalt der Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren (fertig belegte Formkörper) kann im allgemeinen 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,8 Gew.-%, betragen.

Der Palladium-Gehalt der Pd/Alkali/Cd, beziehungsweise Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren (fertig belegte Formkörper) kann 0,2 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-% Palladium betragen.

Der Kaliumacetat-Gehalt der Pd/Alkali/Cd- beziehungsweise Pd/Alkali/Ba-Katalysatoren (fertig belegte Formkörper) kann im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 9 Gew.-%, betragen.

Als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid können Siliciumdioxide mit den folgenden physikalisch hemischen Kenndaten, auch bekannt unter dem Namen Aerosil® der Firma Degussa, eingesetzt werden:

	Aerosil OX 50	Aerosil 90	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil MOX 80	Aerosil MOX 170
Oberfläche nach BET	m ² /g	50 ± 15	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	170 ± 30
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	40	20	16	14	12	7	30	15
Stampfdichte ¹⁾	g/l	ca. 130	ca. 80	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	60	50
Trocknungsverlust ²⁾ (2 Stunden bei 105 °C)	Gew.-%	< 1,5	< 1	< 1,5	< 0,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Glühverlust ^{2/3)} (2 Stunden bei 1000 °C)	Gew.-%	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2,5	< 1	< 1
pH-Wert ³⁾ (in 4 %iger wäßriger Dispersion)		3,8 - 4,8	3,6 - 4,5	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,5	3,6 - 4,5
SiO ₂ ⁶⁾	Gew.-%	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8
Al ₂ O ₃ ⁶⁾	Gew.-%	< 0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,3 - 1,3	0,3 - 1,3
Fe ₂ O ₃ ⁶⁾	Gew.-%	< 0,01	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,01
TiO ₂ ⁶⁾	Gew.-%	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
HCl ^{6) 7)}	Gew.-%	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Siebückstand ⁴⁾ (nach Mocker, 45 µm)	Gew.-%	< 0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1

1) nach DIN 53 194

2) nach DIN 55 921

3) nach DIN 53 200

4) nach DIN 53 580

5) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

6) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C gegläute Substanz

7) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

Zur Herstellung von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid AEROSIL® wird in eine Knallgasflamme aus Wasserstoff und Luft eine flüchtige Siliciumverbindung eingebläst. In den meisten Fällen verwendet man Siliciumtetrachlorid. Diese Substanz hydrolysiert unter dem Einfluß des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers zu Siliciumdioxid und Salz-

säure. Das Siliciumdioxid tritt nach dem Verlassen der Flamme in eine sogenannte Koagulationszone ein, in der die AEROSIL®-Primärteilchen und -Primäraggregate agglomerieren. Das in diesem Stadium als eine Art Aerosol vorliegende Produkt wird in Zyklonen von den gasförmigen Begleitsubstanzen getrennt und anschließend mit feuchter Heißluft nachbehandelt. Durch dieses Verfahren läßt sich der Rest-Salzsäuregehalt unter 0,025 Gew.-% senken. Da das AEROSIL® am Ende dieses Prozesses mit einer Schüttdichte von nur ca. 15 g/l anfällt, wird eine Vakuumverdichtung, mit der sich Stampfdichten von ca. 50 g/l und mehr einstellen lassen, angeschlossen. 5

Das Verfahren ist bekannt aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982).

Die Teilchengrößen der auf diese Weise gewonnenen Produkte können mit Hilfe der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel die Flammentemperatur, der Wasserstoff- oder Sauerstoffanteil, die Siliciumtetrachloridmenge, die Verweilzeit in der Flamme oder die Länge der Koagulationsstrecke, variiert werden. 10

Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66 131 mit Stickstoff bestimmt. Das Porenvolumen wird rechnerisch aus der Summe von Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen bestimmt.

Die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen erfolgt durch Aufnahme einer N₂-Isotherme und deren Auswertung nach BET, de Boer und Barret, Joyner, Halenda.

Die Bestimmung der Makroporen erfolgt durch das Hg-Einpreßverfahren. 15

Beispiel 1

77 Gew.-% Aerosil 200

7,5 Gew.-% Magnesiumstearat 20

11,5 Gew.-% Methylhydroxyethylcellulose

4 Gew.-% Harnstoff

werden unter Zusatz von Wasser kompaktiert, bei 110°C 1,5 Stunden auf einem Bandrockner getrocknet, zu einem rieselfähigen Pulver zerkleinert und mit einer Rundlaufablettenpresse zu Ringlochformkörper mit Facettenkanten geformt.

Um die gewünschten Facettenkanten zu erhalten, besitzen die Ober- und Unterstempel der Tablettenpresse folgende Maße: Stempel 8 mm, flach mit Facette 0,3 × 60°, Rand 0,05 mm scharfkantig, Bohrung 3 mm. 25

Die Rohformkörper werden 6 Stunden bei 750°C getempert. Die erhaltenen Tabletten weisen folgende physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

Aussendurchmesser: 8 mm

Höhe: 5 mm 30

Lochdurchmesser: 3 mm

BET-Oberfläche: 187 m²/g

Porenvolumen: 0,79 ml/g

Bruchfestigkeit: 44 N

Schüttgewicht: 430 g/l 35

Abrieb: 1,6 Gew.-%

SiO₂-Gehalt 99,4 Gew.-%

Beispiel 2

72 Gew.-% Aerosil 200

13 Gew.-% Methylhydroxyethylcellulose

7 Gew.-% Wachs

8 Gew.-% Polyethylenglycol

werden unter Zusatz von Wasser kompaktiert, bei 100°C 24 Stunden getrocknet, zu einem rieselfähigen Pulver zerkleinert und mit einer Excenterpresse zu Ringlochformkörper mit Facettenkanten geformt. 45

Um die gewünschten Facettenkanten zu erhalten, besitzen die Ober- und Unterstempel der Tablettenpresse folgende Maße: Stempel 8 mm, flach mit Facette 0,3 × 60°, Rand 0,05 mm scharfkantig, Bohrung 3 mm.

Die Rohformkörper wurden 6 Stunden bei 750°C getempert. Die erhaltenen Tabletten weisen folgende physikalisch-chemischen Kenndaten auf: 50

Aussendurchmesser: 8 mm

Lochdurchmesser: 3 mm

Höhe: 5 mm

BET-Oberfläche: 168 m²/g

Porenvolumen: 0,85 ml/g 55

Bruchfestigkeit: 24 N

Schüttgewicht: 415 g/l

Abrieb: 4 Gew.-%

SiO₂-Gehalt: 99,8 Gew.-% 60

Beispiel 3

72 Gew.-% Aerosil MOX 170

13 Gew.-% Methylhydroxyethylcellulose

7 Gew.-% Wachs

8 Gew.-% Polyethylenglycol

werden unter Zusatz von Wasser kompaktiert, bei 100°C 24 Stunden getrocknet, zu einem rieselfähigen Pulver zerkleinert und mit einer Excenterpresse zu Ringlochformkörper mit Facettenkanten geformt. 65

Um die gewünschten Facettenkanten zu erhalten, besitzen die Ober- und Unterstempel der Tablettenpresse folgende Maße: Stempel 8 mm, flach mit Facette $0,3 \times 60^\circ$, Rand 0,05 mm scharfkantig, Bohrung 3 mm.

Die Rohformkörper wurden 6 Stunden bei 750°C getempert. Die erhaltenen Tabletten weisen folgende physikalisch chemischen Kenndaten auf:

- 5 Aussendurchmesser: 8 mm
- Lochdurchmesser: 3 mm
- Höhe: 5 mm
- BET-Oberfläche: $155 \text{ m}^2/\text{g}$
- Porenvolumen: $0,72 \text{ ml/g}$
- 10 Bruchfestigkeit: 28 N
- Schüttgewicht: 425 g/l
- Abrieb: 3 Gew.-%
- SiO_2 -Gehalt: 99,0 Gew.-%
- Al_2O_3 -Gehalt: 1 Gew.-%

15

Beispiel 4

Es wird ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator nach Beispiel 11 der EP 0 807 615 A1 hergestellt. Als Katalysatorträger wird jedoch ein erfindungsgemäßer Formkörper gemäß Beispiel 1 dieser Anmeldung eingesetzt.

- 20 Die Konzentration der Imprägnierlösungen wird so gewählt, daß der fertige Katalysator eine Konzentration von 0,55 Gew.-% Palladium, 0,25 Gew.-% Gold und 5,0 Gew.-% Kaliumacetat enthält.

In einem ersten Schritt wird der Träger zunächst mit einer basischen Lösung aus Natriumhydroxid in Wasser imprägniert. Das Volumen der wäßrigen NaOH-Lösung entspricht 50 Prozent der Wasseraufnahme des trockenen Trägers. Nach der Imprägnierung mit Natriumhydroxid wird der Träger unmittelbar ohne Zwischentrocknung mit einer wäßrigen Edelmetalllösung aus Natriumpalladiumchlorid und Tetrachlorogoldsäure imprägniert, deren Volumen ebenfalls 50 Prozent der Wasseraufnahmekapazität des trockenen Trägers entspricht.

- 25 Edelmetalllösung aus Natriumpalladiumchlorid und Tetrachlorogoldsäure imprägniert, deren Volumen ebenfalls 50 Prozent der Wasseraufnahmekapazität des trockenen Trägers entspricht.

Nach einer Wartezeit von 1,5 Stunden, während der die Edelmetallverbindungen hydrolysierten, werden die Trägerteilchen chloridfrei gewaschen. Die Trägerteilchen werden getrocknet und bei 450°C in der Gasphase mit Formiergas (95 Vol.-% N_2 , 5 Vol.-% H_2) reduziert. Danach wird der Katalysator mit einer wäßrigen Kaliumacetat-Lösung imprägniert und erneut getrocknet. Die Trocknung wird unter Stickstoff durchgeführt. Die Konzentration der basischen Lösung an Natriumhydroxid ist so bemessen, daß sich auf den Trägerteilchen eine edelmetallhaltige Schale mit einer Dicke von $< 1,0 \text{ mm}$ ausbildet.

30

Beispiel 5

35

Aktivität und Selektivität des Katalysators gemäß dem Beispiel 4 werden während einer Prüfung über die Dauer von bis zu 24 Stunden gemessen.

Der Katalysator wird in einem mit Öl beheizten Strömungsrohrreaktor (Reaktorlänge 710 mm, Innendurchmesser 23,7 mm) bei Normaldruck und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 400 h^{-1} mit der folgenden Gaszusammensetzung geprüft: 75 Vol.-% Ethen, 16,6 Vol.-% Essigsäure, 8,3 Vol.-% Sauerstoff. Der Katalysator wird im Temperaturbereich von 120 bis 165°C , gemessen im Katalysatorbett, untersucht.

- 40 Die Reaktionsprodukte werden im Ausgang des Reaktors mittels online Gaschromatographie analysiert. Als Maß für die Katalysatoraktivität wird die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators in Gramm Vinylacetat-Monomer pro Stunde und Kilogramm Katalysator ($\text{g VAM}/(\text{h} \times \text{kg}_{\text{Kat.}})$) bestimmt.

Die Reaktionsprodukte werden im Ausgang des Reaktors mittels online Gaschromatographie analysiert. Als Maß für die Katalysatoraktivität wird die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators in Gramm Vinylacetat-Monomer pro Stunde und Kilogramm Katalysator ($\text{g VAM}/(\text{h} \times \text{kg}_{\text{Kat.}})$) bestimmt.

- 45 Kohlendioxid, das insbesondere durch die Verbrennung von Ethen gebildet wird, wird ebenfalls bestimmt und zur Beurteilung der Katalysatorselektivität herangezogen.

In Tabelle 1 ist das Untersuchungsergebnis an dem Katalysator aus dem Beispiel 4 dargestellt.

Tabelle 1

50

Katalysator	Aktivität [g VAM/(h x kg _{Kat.})]	Selektivität CO ₂ im Abgas in [Flächen-%]	Katalysator- temperatur [°C]
B 4	100	3,2	146,4

55

Die folgenden Beispiele wurden mit einem durchimprägnierten Palladium/Cadmium/Kalium enthaltenden Katalysator mit folgenden Metallgehalten durchgeführt: 2,3% Pd, 1,9% Cd, 1,9% K, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators.

- 60 Diese Metallgehalte entsprechen den mittleren Werten an den Metallgehalten, die aus US-A-4,668,819, Beispiel I (d) und I (g) bekannt sind. Katalysatoren, mit der in den Beispielen I (d) und I (g) aus US-A-4,668,819 offenbarten Zusammensetzung zeigen aus sämtlichen offenbarten Beispielen die höchste Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetat. Als Trägerform für die Vergleichsbeispiele dienen einmal die aus US-A-4,902,823 bekannten zylinderförmigen Trägerteilchen mit gewölbten Stirnflächen, die aus einer aerogenen SiO_2 - Al_2O_3 -Mischung bestehen, und zum anderen Ringlochartabletten aus nicht-aerogenem SiO_2 , die zudem keine Facettenkanten aufweisen (Ausgangsmaterial: Bentonit).

65

Beispiel 6

28 g Palladiumacetat (0,12 mol), 25,5 g Cadmiumacetat (0,10 mol) und 27,5 g Kaliumacetat (0,28 mol) werden unter Erhitzen in 312 ml wasserfreier Essigsäure (Eisessig) gelöst. (Das gewählte Lösungsvolumen entspricht 100% des vorher ermittelten Porenvolumens). 500 g gemäß Beispiel 1 hergestellte und vorgetrocknete Aerosil® Ringlochformkörper der Fa. Degussa mit Facettenkanten und mit einem Magnesiumgehalt von 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des fertigen Trägers, werden in einem Kolben vorgelegt. Die verwendeten Ringlochformkörper mit Facettenkanten weisen einen durchschnittlichen Außendurchmesser von 8 mm, eine durchschnittliche Höhe von 5 mm und einen durchschnittlichen Lochdurchmesser von 3 mm auf. Dann werden die Ringlochformkörper mit der gesamten Imprägnierlösung übergossen und solange innig durchmischt, bis diese Lösung vollständig von den Teilchen aufgesaugt worden ist. Dieser Vorgang ist nach 3 Minuten beendet.

Anschließend wird in einem Trockenschrank bei 200 mbar unter Stickstoff bis zu einem Restgehalt an Essigsäure von 6 Gew.-% getrocknet. Die Trocknungstemperatur beträgt 65°C.

Vergleichsbeispiel 1

Die Trägerform wird entsprechend dem Beispiel aus US-A-4,902,823 gewählt. Als Ausgangsmaterial für die Formkörper dient pyrogenes SiO₂-Pulver.

28 g Palladiumacetat (0,12 mol), 25,5 g Cadmiumacetat (0,10 mol) und 27,5 g Kaliumacetat (0,28 mol) werden unter Erhitzen in 386 ml wasserfreier Essigsäure (Eisessig) gelöst. (Das gewählte Lösungsvolumen entspricht 100% des vorher ermittelten Porenvolumens). 500 g vorgetrocknete Aerosil® 200 Tabletten mit gewölbten Stirnflächen (Typ 350; Außendurchmesser x Höhe: 6 x 5,5 mm) der Fa. Degussa werden in einem Kolben vorgelegt. Dann werden die Trägerteilchen mit der gesamten Imprägnierlösung übergossen und solange innig durchmischt, bis diese Lösung vollständig von den Teilchen aufgesaugt worden ist. Dieser Vorgang ist nach 3 Minuten beendet. Anschließend wird in einem Trockenschrank bei 200 mbar unter Stickstoff bis zu einem Restgehalt an Essigsäure von 6 Gew.-% getrocknet. Die Trocknungstemperatur beträgt 65°C.

Vergleichsbeispiel 2

28 g Palladiumacetat (0,12 mol), 25,5 g Cadmiumacetat (0,10 mol) und 27,5 g Kaliumacetat (0,28 mol) werden unter Erhitzen in 305 ml wasserfreier Essigsäure (Eisessig) gelöst. (Das gewählte Lösungsvolumen entspricht 100% des vorher ermittelten Porenvolumens). 500 g vorgetrocknete KA Lochzylinder (Außendurchmesser x Höhe x Lochdurchmesser 7 x 4 x 3 mm) der Fa. Südchemie werden in einem Kolben vorgelegt. Dann werden die Trägerteilchen mit der gesamten Imprägnierlösung übergossen und solange innig durchmischt, bis diese Lösung vollständig von den Teilchen aufgesaugt worden ist. Dieser Vorgang ist nach 3 Minuten beendet.

Anschließend wird in einem Trockenschrank bei 200 mbar unter Stickstoff bis zu einem Restgehalt an Essigsäure von 6 Gew.-% getrocknet. Die Trocknungstemperatur beträgt 65°C.

Die Austestung des jeweiligen Katalysators erfolgt bei einem Druck von 0,8 Mpa Überdruck (Reaktoreingang) und einer Manteltemperatur von 155°C. Das umzusetzende Gas wird über den Katalysator geleitet und besteht aus 60 Vol.-% Ethylen, 22 Vol.-% Stickstoff, 13 Vol.-% Essigsäure und 5 Vol.-% Sauerstoff. Die Versuchsbedingungen sind für alle drei Proben identisch.

Hierbei werden die folgenden Aktivitäts- und Selektivitätsparameter erhalten:

Katalysatorprobe gemäß Beispiel	Raum-Zeit- Ausbeute [g/l _{Kat.} x h]	CO ₂ - Selektivität [%]	Hochsieder- Bildung Kg/t _{VAM}
6	896	6,6	3,7
Vergleich 1	733	6,8	5,5
Vergleich 2	727	6,5	3,8

CO₂-Selektivität in %, bezogen auf die Menge umgesetztes Ethylen.

Überraschenderweise wird gefunden, daß die Katalysatoren auf Basis der erfindungsgemäßen Ringlochformkörper mit Facettenkanten, bestehend aus pyrogenem SiO₂ gemäß Beispiel 1 im Vergleich zu Katalysatoren auf Basis von Ringlochformkörper ohne Facettenkanten, die aus nicht pyrogenen Oxiden gemäß Vergleichsbeispiel 2 bestehen, oder im Vergleich zu Katalysatoren auf Basis pyrogenen Trägern ohne Durchtrittskanal gemäß Vergleichsbeispiel 1, eine verbesserte Aktivität bei gleichzeitig verbesserter Selektivität (geringere CO₂-Bildung, geringerer Hochsiederanfall) in der Vinylacetatsynthese aufweisen.

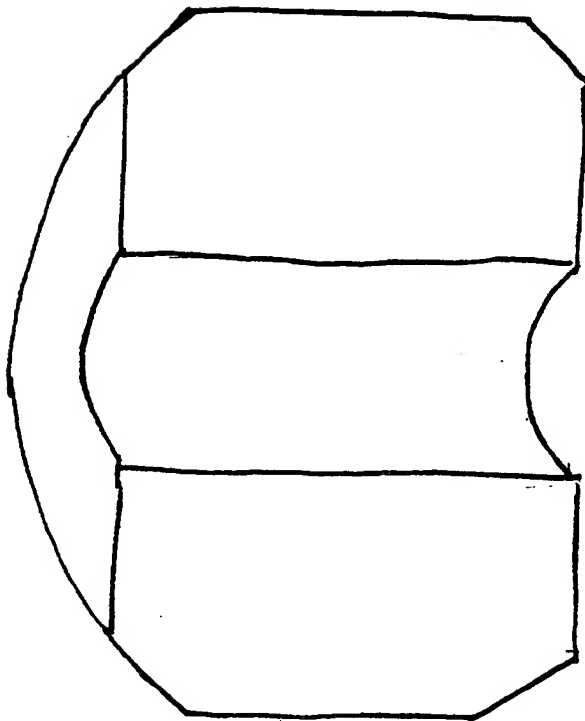
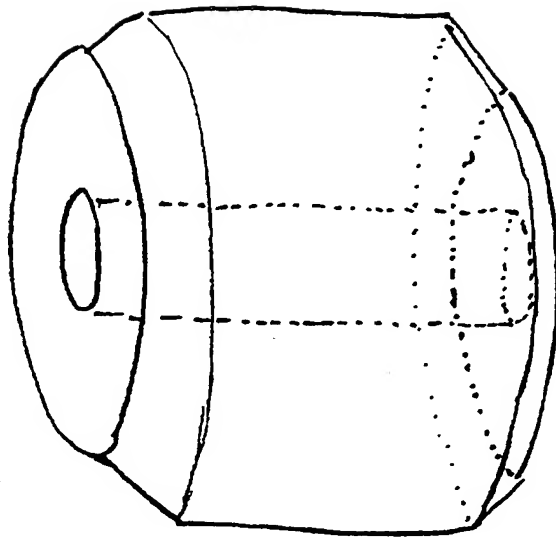
Patentsprüche

1. Formkörper auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägergeometrie durch eine Hohlzylinderkonfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist.

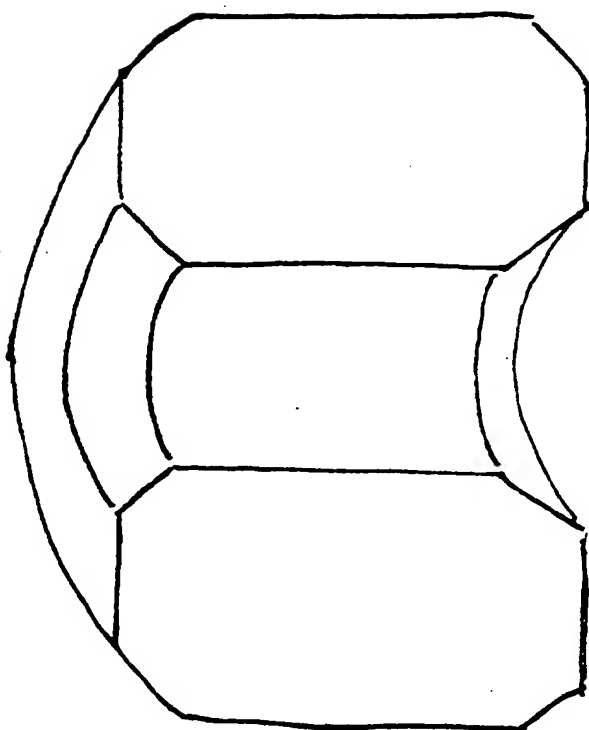
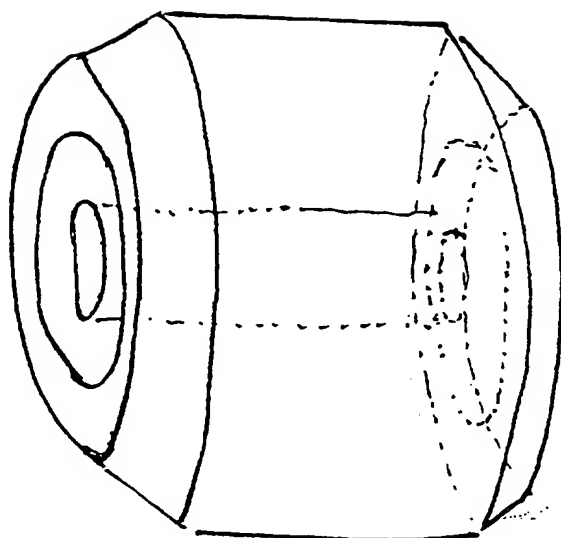
2. Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ringlochformkörper mit Facettenkanten sind.
3. Formkörper gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Außendurchmesser von 4 bis zu 25 mm und ein Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 0,5 bis 5 aufweisen.
4. Formkörper gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lochdurchmesser mindestens 1 mm beträgt.
5. Formkörper gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Gesamtporenvolumen von 0,3 bis 1,8 ml/g sowie eine BET-Oberfläche von 5 bis 400 m²/g aufweisen.
6. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid sind.
7. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid-Aluminium-Mischoxid sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid-Mischoxid mit einer Trägergeometrie, die durch eine Hohlzylinderkonfiguration mit Facettenkanten charakterisiert ist gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid und/oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid mit Methylhydroxyethylcellulose und/oder Wachs und/oder Magnesiumstearat und/oder Polyethylenglykol und/oder Harnstoff unter Zusatz von Wasser homogenisiert, bei einer Temperatur von 80 bis 150°C trocknet, gegebenenfalls zu einem Pulver zerkleinert, zu Hohlzylinder mit Facettenkanten verpreßt und während eines Zeitraumes von 0,5 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 400 bis 1200°C tempert.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliciumdioxid pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxid einsetzt.
11. Verwendung der Formkörper gemäß Anspruch 1 als Katalysator.
12. Verwendung der Formkörper gemäß Anspruch 1 als Katalysatorträger.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1



Figur 2

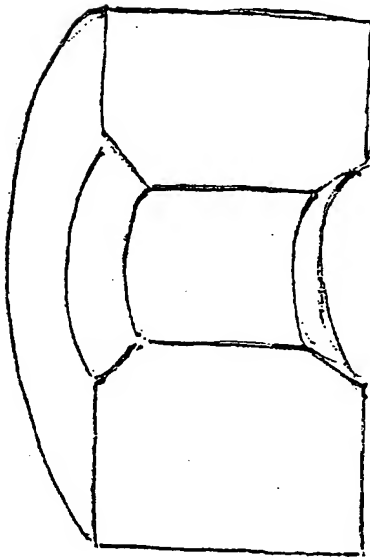
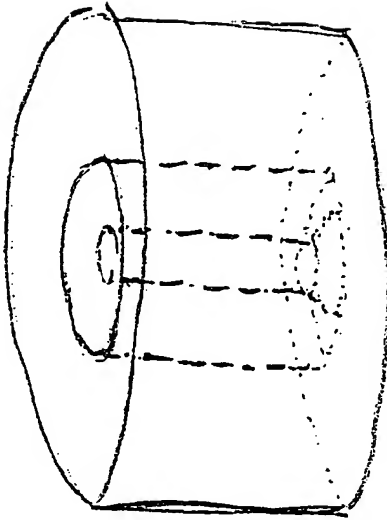


Figure 3